

**POLYESTER POLYMER**

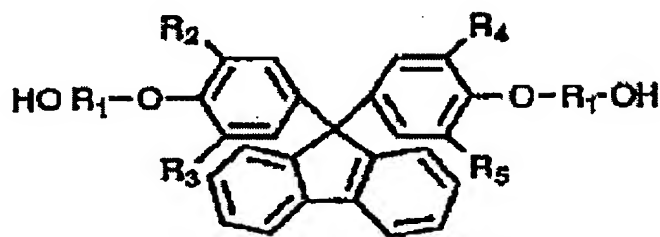
**Patent number:** JP6184288  
**Publication date:** 1994-07-05  
**Inventor:** KUSHIMOTO TOSHIHIRO; FUJI MICHIAKI; IGARASHI MITSUHISA; YAO KENJI; OKAMOTO TANE0  
**Applicant:** KANEBO LTD  
**Classification:**  
**- international:** C08G63/181; C08G63/183; C08G63/672; C08J5/00; D01F6/84; C08G63/00; C08J5/00; D01F6/84; (IPC1-7): C08G63/183; D01F6/84  
**- european:**  
**Application number:** JP19920224626 19920730  
**Priority number(s):** JP19920224626 19920730

**Report a data error here**

**Abstract of JP6184288**

**PURPOSE:** To obtain the subject compound derived from an aromatic dicarboxylic acid, a specific dihydroxy compound and an aliphatic glycol, having excellent transparency, heatresistance, moldability, etc., and useful for fiber, film, molding material, etc.

**CONSTITUTION:** This polyester polymer is composed of an aromatic dicarboxylic acid (diester derivative) (preferably terephthalic acid), a dihydroxy compound of the formula (R<sub>1</sub> is 2-4C alkyl; R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> are H or 1-4C alkyl) (preferably 10-95mol% based on total glycol) and a 2-4C aliphatic glycol (preferably ethylene glycol) and has an intrinsic viscosity of  $\geq 0.3$  (measured at 20 deg.C in a mixture of 60wt.% of phenol and 40wt.% of 1,1,2,2-tetrachloroethane).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2843214号

(45)発行日 平成11年(1999) 1月 6 日

(24)登録日 平成10年(1998)10月23日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
C 0 8 G 63/181  
63/672  
C 0 8 J 5/00  
// D 0 1 F 6/84

識別記号  
CFD  
3 0 1

F I  
C 0 8 G 63/181  
63/672  
C 0 8 J 5/00  
D 0 1 F 6/84

CFD  
3 0 1 H  
3 0 1 J

請求項の数 8 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-224626  
(22)出願日 平成4年(1992) 7月30日  
(65)公開番号 特開平6-184288  
(43)公開日 平成6年(1994) 7月 5 日  
審査請求日 平成8年(1996) 8月14日

(73)特許権者 000000952  
鐘紡株式会社  
東京都墨田区墨田五丁目17番4号  
(72)発明者 久志本 俊弘  
大阪市城東区今福南4丁目6番地17-305  
(72)発明者 藤 通昭  
大阪府豊中市東豊中町5丁目2番地103-105  
(72)発明者 五十嵐 光永  
大阪市都島区友堀町1丁目6番地4-101  
(72)発明者 八百 健二  
大阪市都島区友堀町1丁目6番地7-305  
(72)発明者 岡本 種男  
大阪市東淀川区上新庄2丁目15番24号

最終頁に続く

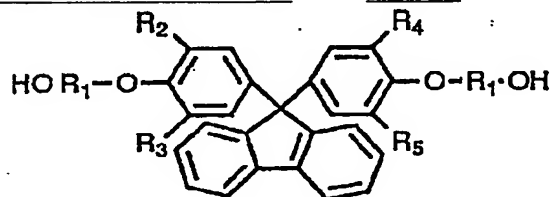
(54)【発明の名称】 ポリエステル重合体およびその成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 芳香族ジカルボン酸またはそのジエステ\*

\*ル誘導体と一般式(1)

【化1】



(1)

(R<sub>1</sub> は炭素数2から4のアルキル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は独立に水素または炭素数1から4のアルキル基)で示されるジヒドロキシ化合物と、炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなるポリエステル重合体。

【請求項2】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化

10 合物が、樹脂中の全グリコール成分の10モル%以上であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル重合体。

【請求項3】 極限粘度(フェノール60重量%、1,1,2,2-テトラクロロエタン40重量%の混合溶液中、20℃で測定)が0.3以上であることを特徴と

する請求項1または2記載のポリエステル重合体。

【請求項4】 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル重合体。

【請求項5】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物が9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル重合体。

【請求項6】 脂肪族グリコールがエチレングリコールであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル重合体。

【請求項7】 一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数2～4の脂肪族グリコールの樹脂中のモル比が10:90ないし95:5であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル重合体。

【請求項8】 請求項1記載のポリエステル重合体からなるポリエステル重合成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリエステル重合体に関し、詳しくは、透明性、耐熱性に優れ、光学的異方性が小さく、成形性が優れているポリエステル共重合体に関するもので、9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンを含むポリエテルに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリエステルの耐熱性向上のため、種々の成分を共重合させたり、またポリアリレートのように全芳香族体に行われてきた。9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンを用いたポリエステルについても種々の提案がなされているが、9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンを用いたポリエステル共重合体に関するものは未だみられない。

【0003】即ち、9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンとテレフタル酸、イソフタル酸との重合体をその酸クロリド法から得ることが米国特許第3,546,165号明細書に示されている。このものの成形性を改良するものとして、特公平4-22931

\*示されている。また可溶性耐熱ポリアリレートの製造方法が特開昭63-152622に、また9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンと、テレフタル酸及びイソフタル酸との特定組成比との共重合体の特定粘度の材料について特開昭57-192432号公報に示されている。またこの9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンとテレフタル酸、イソフタル酸、及び脂肪族ジカルボン酸との混合物とを用いたポリエステルも示されている。

【0004】しかし、これらは全て9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンを用いるのであって、その際の重合方法も特殊条件が必要である。即ち9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンの両端にはフェノール性基があるために、脂肪族アルコールとは異なり、非常に反応させにくく、その為溶融重合法ではより高温度での反応条件が必要で、得られるポリマーの熱分解が生じやすくなり、着色し、品質低下となる。また、ジカルボン酸の側の末端基を酸クロリドにした後に、溶媒中にて脱塩酸の重合方法を用いる条件

では、均一な反応が困難で、その為分子量分布の大きいものが一般的に得られると言われており、また大量に必要な触媒化合物の後処理も必要となるなど、製造方法が複雑となり、コストアップとなる。また種々の改良にもかかわらず、得られる材料の成形性も未だ満足とは言えない。また、前述の特公平4-22931号公報のポリエステル材料は、フェノール性の水酸基とカルボキシ基とが直接結合しているのが高温、加湿条件下では加水分解を起こし易く、耐湿性が十分であるとはいえない。

【0005】

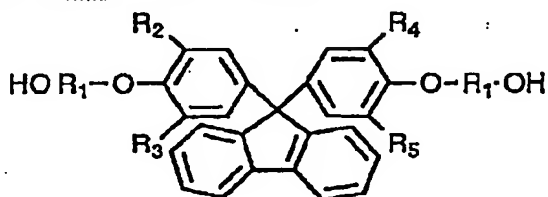
【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の課題は、透明性に優れ、耐熱性があり、光学的異方性が小さく、成形性、寸法安定性に優れたポリエステル重合体を提供する事にある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、特定のポリエステル重合体が、透明で、耐熱性があり、さらに光学的異方性が小さく、成形性、寸法安定性に優れている事を見だし、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明は、芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体と一般式(1)

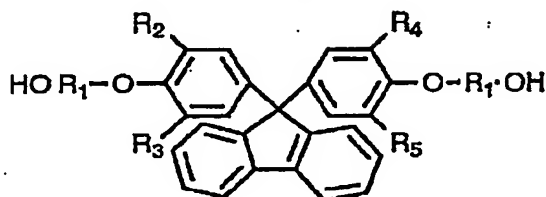
【化2】



(1)

(R<sub>1</sub> は炭素数2から4のアルキル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は独立に水素または炭素数1から4のアルキル基)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなるポリエステル重合体を提供するものである。

\*



(1)

(R<sub>1</sub> は炭素数2から4のアルキル基、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、及びR<sub>5</sub>は独立に水素または炭素数1から4のアルキル基)で示されるジヒドロキシ化合物と炭素原子数が2から4の脂肪族グリコールからなるポリエステル重合体、一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物が、樹脂中の全グリコール成分の10モル%以上である該ポリエステリエステル重合体、または極限粘度(フェノール60重量%、1,1,2,2-テトラクロロエタン40重量%の混合溶液中、20℃で測定)が0.3以上である該ポリエステル重合体である。

【0009】ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が90℃~155℃、極限粘度が0.3以上の重合度であると、その溶融体の流動性は特に優れている。用途に応じて9,9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンの組成を変えることで、適正な成形体とすることができる。

【0010】前記ポリエステルの一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物が10モル%より少ないと、成形体が熱により変形しやすくなり、耐熱性が不十分であり、光学的異方性も大きく、成形体の安定性も低下するため、10モル%以上であることが好ましい。

【0011】また、本発明のポリエスエル重合体は、フェノール60重量%、1,1,2,2-テトラクロロエタン40重量%の混合溶液中、20℃で測定した極限粘度が0.3以上であることが好ましく、更に好ましくは0.4~0.8である。0.3以上では、成形品の機械的強度に優れ、0.8以下では、成形時の分子配向が少なく、成形品の流動性が良いからである。

【0012】本発明において、芳香族ジカルボン酸は、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられるが、特にテレフタル酸が好ましい。

【0013】本発明において、一般式(1)で表されるジヒドロキシ化合物は、9,9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシブトキシフェニル)-フルオレン等があるが、特に9,9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンが好ましい。

\*【0008】以下、本発明を詳しく説明する。本発明のポリエステル重合体は芳香族ジカルボン酸またはそのジエステル誘導体と一般式(1)

【化3】

【0014】9,9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンは、例えば、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンにエチレンオキサイド(以下、EO)を付加して得られる。この際、フェノールの両水酸基にエチレンオキサイドが1分子ずつ付加した2EO付加体(9,9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン)の他に、さらに数分子過剰に付加した、3EO付加体、4EO付加体等の不純物が含まれる事がある。3EO、4EOなどの不純物が多くなると、ポリエステル重合体の耐熱性を低下させる事になる。このときの2EO付加体の純度は85%以上有れば良いが、好ましくは95%以上である。

【0015】9,9-ビス(4-ヒドロキシプロポキシフェニル)-フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシブトキシフェニル)-フルオレンは、例えば、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンに各々、3-クロロプロパン-1-オール、4-クロロプロパン-1-オールをアルカリ性条件下で反応させれば得られる。この際の純度も、85%以上で有れば良く、好ましくは95%以上である。

【0016】本発明において、脂肪族グリコールは、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオールが挙げられるが、中でもエチレングリコール、1,4-ブタンジオールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

【0017】本発明のポリエステル重合体は、例えば、エステル交換法、直接重合法等の溶融重合法、溶液重合法、界面重合法等の公知の方法から適宜の方法を選択して製造できる。またその際の重合触媒等の反応条件についても従来通りで良く、公知の方法を用いる事ができる。

【0018】ところで本発明のポリエステル重合体を製造する際に、溶液重合法、界面重合法等を採用する場合には、一般に酸成分の活性種として酸クロライドを用いたり、溶媒としてメチレンクロライド、クロロホルム等が使用するが、ポリマー中には副生成物である塩化物や触媒化合物が残留し、このものは一般的に製品の品質上

良くないので、重合工程後に一般に残留異物を除去せねばならない。これらは、シート、フィルム、プレート、繊維等の成形工程での操作性を低下させ、得られる成形体の品質をも低下させる。例えば高温加熱時に熱分解が多量に発生する。また光学材料等に使用する際は反射膜や記録膜等の金属薄膜をプレートや基板に蒸着、スパッタリング等の方法で、固着するが、塩素分が大量にあると、反射膜、記録膜を腐食し、製品の寿命や信頼性を低下させるので、十分な、洗浄、ろ過等残留異物を除去する工程が必要である。

【0019】本発明のポリエステル重合体は、熔融重合法を用いる場合に特に良好である。即ち、9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンの化合物は、末端基が脂肪族グルコールと良く似た性質であり、反応性が高い。これは9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレンと比べると著しく異なるものである。この為に、酸クロリドという原料を用いる必要もなく、従って本質的に塩素が混入しない製造方法が可能であり、高温での反応条件で触媒使用量を少なくでき、残留異物が少ない方法が可能となった。

【0020】本発明のポリエステル重合体を熔融重合法のエステル交換法で製造するには、一般式(1)で表されるジヒドロキシ成分は樹脂中のグリコール成分の10から95モル%であることが好ましい。これが、95モル%より多い場合は、熔融重合反応が進まなかったり、十分な重合度に達しにくいため、溶液重合法または界面重合法で製造する。

【0021】

【発明の効果】以上述べた如く、本発明のポリエステル重合体は、透明性、耐熱性が良く、成形性、寸法安定性、耐薬品性に優れた成形材料を提供でき、繊維用途、フィルム用途、シート用途等産業的に有用なものである。

【0022】

【実施例】以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例における共重合体の極限粘度、ガラス転移温度、複屈折率、NMRは以下に示す方法で測定した。

【0023】(1) 極限粘度

フェノール60重量%、1,1,2,2-テトラクロロエタン40重量%の混合溶液50mlに共重合体0.15~0.5gを80℃で溶解後、20℃で粘度を測定し決定した。

【0024】(2) ガラス転移温度

示差走査熱量計(理学電気DSC-8230)に試料約10mgを用いて、10℃/minの昇温速度で加熱して測定した。JIS K 7121-1997で定義されている様にして、ガラス転移温度T<sub>mg</sub>、補外ガラス転移温度終了温度T<sub>eg</sub>を求めた。

【0025】(3) 複屈折率

カルツアイス社性偏光顕微鏡にて、セラルモン、ベレ

ック、ブレースケラー式コンベンセーターを装着し、546nmの単色光で測定した。測定片は樹脂を260~300℃で熔融、押し出し成形で、直径30mm、厚さ1mmの円盤状の試験片を作製し、さらにその成形試験片を160~240℃でプレス成形し、厚み80~150μmのフィルムを得た。得られたフィルムを4×40mmの短冊状に切り出し、測定試験片を得た。補外ガラス転移終了温度 T<sub>eg</sub>+1℃の温度で測定試験片を10%/secで40%延伸後、急冷し、延伸フィルムを得た。これらのフィルムの複屈折率を測定した。

【0026】(4) NMR

バリアン社製(300MG)のFT-NMR装置を用いて、新規ポリエステル共重合体を測定した。溶媒はトリフルオロ酢酸とクロロホルム混合溶媒(1:1)にて試料を溶解し、テトラメチルシランを標品として混合し、プロトンNMRスペクトルを測定した。

【0027】以下実施例中の「部」は重量部を意味する。

実施例1

20 テレフタル酸ジメチル 38部、9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン 35部、エチレングリコール 27部を原料とし、触媒として、酢酸カルシウム 0.042部を用い、これらを反応槽に投入し、攪拌しながら常法に従って190℃から230℃に徐々に加熱してエステル交換反応を行った。所定量のメタノールを系外へ抜き出した後、重合触媒である酸化ゲルマニウム 0.012部と、着色を防止するため、リン酸トリメチル 0.033部とを投入して、昇温と減圧を徐々に行い、発生するエチレングリコールを抜きながら、加熱槽温度を280℃、真空度を1 Torr以下に到達させる。この条件を維持し、粘度の上昇を待ち、2時間経過後反応を終了し、反応物を水中に押し出してベレットを得た。

【0028】この共重合体の極限粘度は0.55でガラス転移温度は124℃であった。樹脂を290℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た後、220℃でプレスし、厚さ120μmのフィルムを得た。136℃で延伸を行うと複屈折率は41×10<sup>-4</sup>であった。

【0029】実施例2

40 原料組成をテレフタル酸ジメチル 26部、9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン 56部、エチレングリコール 18部とし、酢酸カルシウムを0.028部、酸化ゲルマニウム 0.009部、リン酸トリメチル 0.022部に変えた他は同様に工程を進行させてして、ベレットを得た。この重合体の極限粘度は0.43でガラス転移温度は150℃であった。

【0030】このポリマーを小型射出成形機を用い、290℃で熔融成形して、円盤上のサンプルを得た。得られたプレートは均一で透明であった。それを250℃で

プレスし、厚さ130 $\mu$ のフィルムを得た後、161℃で延伸を行うと得られたフィルムは均一透明なものであった。その光学評価を行ったところ、複屈折率は $12 \times 10^{-4}$ であった。

#### 【0031】実施例3～6

原料組成比を変えた他は実施例1と同様にして測定した結果を、表1に示す。いずれからも均一透明なものが得られた。なお実施例5の試料のNMRスペクトルを図1に示した。

#### 【0032】比較例1

9,9-ビス-(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレンを0部とした他は実施1と同様にしてベレットを得た結果を表1に併せて示す。表1から明かな様に、比較例1は耐熱性が低く好ましくない。またフィルムを成形したところ、不均一でサンプルによりばらつきがあり良くなかった。また光学評価したところ、白濁が

生じて測定できなかった。

#### 【0033】比較例2

本発明の一般式(1)で示されるジヒドロキシ化合物の代わりに、9,9-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン35部を用いた他は実施例1と同様にして反応を開始し、発生したメタノールを除去し、エステル交換反応を完了した後に、実施例1と同様に重合触媒を投入し、反応を進めたが、粘度上昇が全く見られず、4時間経過後もポリマーの粘稠性は上がらなかった。反応物を水中に投入したが、ベレットとならなかった。

【0034】以上の事から、本発明のポリエステル重合体は、重合性に富み、得られるポリエステル重合体は透明性、耐熱性が良く、成形性に優れていることが判った。

#### 【0035】

【表1】

(1) 9, 9-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)-フルオレン  
(2) エチレングリコール

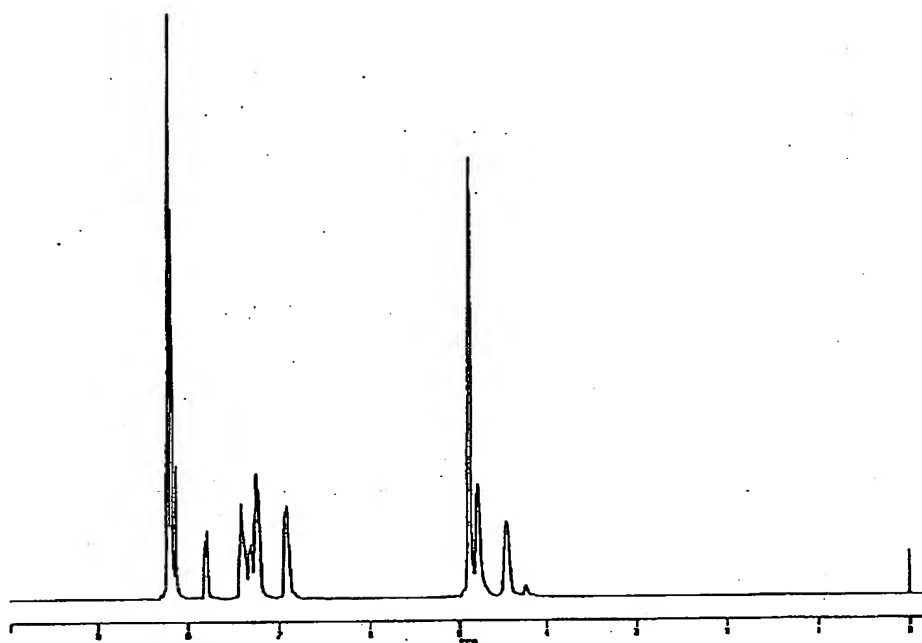
○ 良い  
× 悪い

	組成（重量部）			ヒドロキシ 化合物中の (1)の含有 率モル%	極 限 粘 度	ガラス転移温度		延伸フィルム 複屈折率 nm	総合評価
	チアラル酸 ジメチル	ヒドロキシ化合物				Tmg ℃	Teg ℃		
		(1)	(2)						
実施例 1	38	35	27	41	0.55	124	135	41×10 <sup>-4</sup>	○
実施例 2	26	56	18	95	0.43	150	160	12×10 <sup>-4</sup>	○
実施例 3	46	21	33	20	0.51	101	105	78×10 <sup>-4</sup>	○
実施例 4	28	52	20	82	0.41	146	157	20×10 <sup>-4</sup>	○
実施例 5	42	28	30	30	0.56	112	122	62×10 <sup>-4</sup>	○
実施例 6	35	40	25	51	0.55	130	140	35×10 <sup>-4</sup>	○
比較例 1	38	0	27	0	0.60	72	81	測定不可	×

【図面の簡単な説明】  
【図1】図1は、実施例5で得られたサンプルのNMR

40 スペクトル線図である。

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>°</sup>  
C 0 8 L 67:02

識別記号

F I

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開 昭63-152622 (J P, A)  
特開 昭57-192432 (J P, A)  
特開 平3-281524 (J P, A)  
特開 平3-73902 (J P, A)  
特公 平4-22931 (J P, B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>°</sup>, D B名)  
C08G 67/12 - 63/676